



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013114511/02, 01.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.04.2013

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2014 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.12.2014 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2100484 C1, 27.12.1997. RU 95114769 A, 27.07.1997. RU 2421529 C1, 20.06.2011. US 5413617 A, 09.05.1995. US 5413617 A, 09.05.1995. GB 2236116 A, 27.03.1991. US 4753782 A, 28.6.1988. EP 0465401 A1, 08.01.1992. WO 87/01366 A1, 12.03.1987

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Отдел интеллектуальной собственности, Марк  
Т.В.

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),  
Лебедь Андрей Борисович (RU),  
Ашихин Виктор Владимирович (RU),  
Мастюгин Сергей Аркадьевич (RU),  
Королев Алексей Анатольевич (RU),  
Маковская Ольга Юрьевна (RU),  
Гимгин Сергей Владимирович (RU),  
Русалев Ростислав Эдуардович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Уральский  
федеральный университет Имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

**(54) СПОСОБ АФФИНАЖА СЕРЕБРА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, в частности к способу аффинажа серебра. Способ включает химическое растворение исходного сырья, очистку раствора от примесей и получение чистого серебра из очищенного раствора. Серебро осаждают из раствора в виде хлорида. Затем хлорид серебра перемешивают в водном растворе спирта и добавляют сахар с получением металлического

серебра и раствора соляной кислоты. Маточный раствор осаждения хлорида серебра направляют на растворение исходного сырья. Маточный раствор после восстановления серебра направляют на осаждение хлорида. Техническим результатом изобретения является упрощение технологии и повышение в 2-3 раза скорости выделения чистого серебра из растворов. 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 535 266** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

*C22B* 11/00 (2006.01)

*C22B* 3/06 (2006.01)

*C22B* 3/20 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013114511/02, 01.04.2013

(24) Effective date for property rights:  
01.04.2013

Priority:

(22) Date of filing: 01.04.2013

(43) Application published: 10.10.2014 Bull. № 28

(45) Date of publication: 10.12.2014 Bull. № 34

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Otdel  
intellektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Lobanov Vladimir Gennad'evich (RU),  
Lebed' Andrej Borisovich (RU),  
Ashikhin Viktor Vladimirovich (RU),  
Mastjugin Sergej Arkad'evich (RU),  
Korolev Aleksej Anatol'evich (RU),  
Makovskaja Ol'ga Jur'evna (RU),  
Gimgin Sergej Vladimirovich (RU),  
Rusalev Rostislav Ehduardovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij  
federal'nyj universitet Imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU)

## (54) SILVER REFINING METHOD

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method involves chemical dilution of an initial raw material, cleaning of a solution from impurities and obtaining pure silver from the cleaned solution. Silver is deposited from the solution in the form of a chloride. Then, silver chloride is mixed in a water solution of an alcohol, and sugar is added so that metallic silver and a hydrochloric acid solution is

obtained. A mother solution of deposition of a silver chloride is supplied for dilution of the initial raw material. After silver is recovered, the mother solution is supplied for deposition of the chloride.

EFFECT: simpler technology and increase of speed of separation of pure silver from solutions by 2-3 times.

2 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к методам получения чистого серебра.

Традиционные технологии аффинажа серебра основаны на электрохимических процессах. Исходные материалы, например сплавы на основе серебра, после переплавки отливают в форме анодов и подвергают анодному растворению в азотнокислых электролитах. На катоде получают серебро товарной чистоты, нерастворившиеся примеси (золото, платиноиды) образуют шлам, растворимые примеси (неблагородные металлы) переходят в электролит и по мере накопления могут осаждаться на катоде, загрязняя катодное серебро. Загрязненный электролит приходится выводить из ванны и заменять его свежим. Необходимость регенерации электролита является основным недостатком электрохимического метода аффинажа (1. Металлургия благородных металлов: В 2-х кн. Кн.1 / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. - М.: МИСИС., «Руда и металлы», 2005. г., - 432 с. 2. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.Г. Металлургия благородных металлов. - М.: Металлургия, 1987. - 366 с. 3. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. - М.: Металлургия, 1990. - 416).

Известны методы получения чистого серебра, включающие химическое растворение исходного сплава в азотнокислых растворах, осаждение из полученного раствора серебра в виде хлорида. Для получения чистого серебра тщательно отмытый от примесей хлорид плавят с содой, восстанавливают в растворах цементацией цинком, металлическим железом (2), водородом (РФ 2265673 от 10.12.2005), гидроксиламином (РФ 2185452 от 20.07.2002) и другими методами. Отмеченные способы технологически проще, скорость основных процессов выше. Недостатками известных методов восстановления серебра из хлорида являются загрязнение продукта восстановителем и невозможность получить товарное серебро, высокая стоимость используемых реагентов.

Известен метод (РФ 2100484 от 27.12.1997), выбранный прототипом, включающий растворение исходного сплава в азотной кислоте в присутствии ионов аммония, отделение шлама, стадийную очистку растворов от платиноидов и неблагородных металлов, электроэкстракцию серебра из очищенного раствора с одновременной регенерацией азотной кислоты и возврат ее на растворение сплава. Способ позволяет одностадийно получать катодное серебро товарной чистоты, обеспечивает высокое прямое извлечение серебра в продукт. Важнейшим преимуществом способа-прототипа является полный оборот используемых растворов, исключающих образование жидких отходов, отсутствие оборотных анодных остатков и возможность вести переработку серебряных сплавов с относительно высоким содержанием примесей. К числу недостатков прототипа следует отнести технологическую сложность и невысокую скорость завершающей стадии - электроэкстракции серебра из очищенного от примесей раствора. Интенсивность электролиза (плотность тока) в данном случае ограничена спецификой электродных процессов на уровне 500-900 А/м<sup>2</sup>. При использовании более высоких плотностей тока снижается коэффициент использования тока.

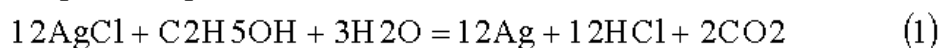
Задачей изобретения является увеличение скорости процесса, технический результат заключается в улучшении контакта реагирующих масс.

Поставленная задача достигается применением способа аффинажа, включающего растворение исходного сырья в азотной кислоте в присутствии ионов аммония, стадийное выделение из раствора примесей и получение чистого серебра из очищенного раствора, отличающегося тем, что в очищенный раствор добавляют раствор соляной кислоты в количестве, обеспечивающем остаточное содержание серебра в маточном

растворе 1-3 г/л, отделяют хлорид серебра от маточного раствора осаждения, хлорид серебра перемешивают в водном растворе спирта и добавляют раствор сахара с получением металлического серебра и маточного раствора восстановления, причем маточный раствор осаждения хлорида серебра направляют на растворение исходного сырья, а маточный раствор восстановления серебра направляют на осаждение хлорида. В частном случае хлорид серебра перемешивают в растворе, содержащем 15-20% этилового спирта, а для восстановления серебра добавляют сахарный сироп, содержащий 70-90% сахара, причем восстановление серебра ведут при температуре 50-70°C.

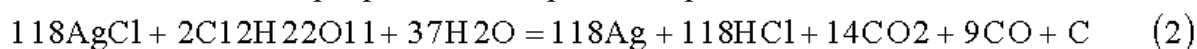
По совокупности признаков большинство электрохимических процессов технологически сложнее и протекают с меньшими скоростями, чем аналогичные процессы в реакторах с использованием химических реагентов. Принципиальное отличие предлагаемого способа аффинажа от прототипа в основной стадии - получении металлического серебра из очищенного раствора. В прототипе серебро получают методом электроэкстракции, в предлагаемом способе из чистого раствора осаждают хлорид серебра и методом химического восстановления непосредственно из хлорида получают металлическое серебро. С этой точки зрения при сопоставимых габаритах оборудования технологическая линия реагентного восстановления серебра из хлорида в разы более производительна, чем электроэкстракция серебра из растворов. Замена электроэкстракции серебра на выделение из растворов хлорида и его химическое восстановление позволяет увеличить скорость получения серебра. Однако существующие методы восстановительной обработки хлорида серебра не могут быть использованы в технологии прототипа по причине недопустимости оборота маточных растворов либо по причине высоких затрат на реагенты. Основная задача при совершенствовании прототипа заключается в создании способа реагентной восстановительной обработки хлорида серебра с получением маточного раствора, который может быть направлен в оборот для осаждения хлорида серебра из новой порции азотнокислого раствора.

Из числа подобных и доступных реагентов термодинамические возможности для реализации указанного процесса предоставляют спирт и сахар. При атмосферном давлении и умеренных температурах энергия активации восстановления серебра из его хлорида спиртом



достаточно высокая, процесс практически не идет. Нагрев смеси на основе спирта для активации процесса технологически нежелателен.

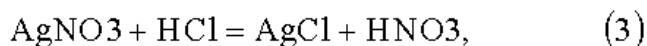
Восстановление серебра из его хлорида сахаром



с высокими скоростями протекает при нагреве смеси от 50-70°C и выше. В спиртсодержащем растворе творожистый осадок хлорида серебра дезинтегрируется на мельчайшие частицы. Скорость и полнота восстановления серебра из такого осадка максимально возможны. Кроме того, специальными измерениями установлено, что восстановительный потенциал системы сахар - спирт выше, чем при использовании одного сахара. На гетерогенный процесс восстановления серебра по реакции (2) указанные обстоятельства оказывают положительное влияние - возрастает скорость и полнота восстановления серебра.

Таким образом, восстановление хлорида серебра, основанное на использовании доступных реагентов, обеспечивает решение основной технической задачи. В целом предлагаемый способ аффинажа серебра включает растворение исходного сырья в азотной кислоте, очистку растворов от примесей, осаждение хлорида серебра и его

восстановительную обработку в спирт-, сахарсодержащем растворе. При осаждении хлорида серебра из очищенного азотнокислого раствора обратным солянокислым раствором регенерируется азотная кислота:



которую направляют в голову процесса на растворение исходного сырья. В свою очередь маточный раствор восстановления хлорида серебра по реакции (2) используют для осаждения новой порции серебра (рис. 1). Примечательно, что в оборотных растворах образование и накапливание примесей, способных оказать негативное влияние на чистоту получаемого серебра и скорость процесса в целом, не происходит.

Наличие хлор-иона в обратном азотнокислом растворе недопустимо. Для предотвращения этого добавку обратного солянокислого раствора при осаждении серебра (3) проводят при тщательном контроле остаточной концентрации серебра в растворе. Опыты показывают, что при содержании серебра в маточном растворе более 1-3 г/л хлор-ион в жидкой фазе практически отсутствует. Такое содержание серебра в растворе соответствует степени его осаждения в твердую фазу хлорида на 95-98%. При неосторожном ведении процесса более полное осаждение серебра может сопровождаться резким повышением содержания хлор-иона в обратном растворе. При поддержании оптимальных параметров осаждения ничтожные количества хлор-иона (не более 2-5 мг/л) не оказывают негативного влияния на процесс растворения сырья в голове процесса.

Содержание спирта в восстанавливающем хлориде раствора должно составлять 15-20%. При меньшей концентрации эффективность влияния спирта невелика, а при большем содержании наблюдается интенсивное испарение спирта при температурах восстановления, а скорость процесса не возрастает.

Восстановительную обработку хлорида серебра проводят при порционной добавке в спиртовой раствор сахара, а точнее сахарного сиропа с содержанием воды 10-30%. Сироп с меньшим содержанием воды требует перегрева, а это в данном случае нежелательно - в зоне реакции интенсивно испаряется спирт. Применение более разбавленного сиропа увеличивает объем оборотных растворов и сопровождается снижением скорости восстановительной обработки.

Температура восстановления хлорида серебра должна поддерживаться в диапазоне 50-70°C. Большие температуры, как уже было отмечено, обуславливают интенсивную отгонку спирта. Восстановление серебра по предложенному способу сопровождается выделением газообразного диоксида (оксида) углерода (реакция 2). При повышенных температурах скорости процесса и газовыделение чрезмерны, возможны выбросы растворов и хлорида серебра из реактора особенно в начале обработки очередной порции. Окончание восстановительной обработки оценивают по прекращению газовыделения.

Кроме того, ведение восстановительной обработки при неоптимальных параметрах сопровождается неполным восстановлением хлорида. Переплавка такого продукта осложняется.

Примером реализации предлагаемого способа служат результаты следующих опытов.

Исходным сырьем служил сплав серебряно-золотой с содержанием Ag 93,5; 3,7% Au; 1,2% Cu. Слитки сплава ССЗ растворяли в растворе азотной кислоты по условиям прототипа. Из серебросодержащего раствора сначала сорбцией извлекали платину и палладий, на следующей стадии гидролизом удаляли медь и неблагородные металлы. Очищенный раствор азотнокислого серебра содержал 140 г/л серебра и 5 г/л свободной азотной кислоты. К порциям этого раствора объемом по 2 л добавляли раствор соляной

кислоты (50 г/л) при интенсивном перемешивании и тщательном контроле содержания серебра и хлор-иона в смеси. Полученный осадок хлорида серебра отделяли фильтрованием и промывали. Хлорид серебра размешивали в водном растворе спирта, нагревали до заданной температуры и в полученную суспензию порционно подавали сахарный сироп. Окончание восстановительной обработки фиксировали по прекращению выделения газообразных продуктов реакции. За продолжительность процесса выделения серебра из азотнокислого раствора в целом принимали суммарную длительность осаждения хлорида, фильтрования, промывки и восстановительной обработки. Полученное порошкообразное серебро плавил в индукционной печи и анализировали качество конечного продукта известными методами.

Для оценки возможности использования оборотных растворов маточный раствор осаждения хлорида серебра использовали для растворения новых порций исходного сплава, а раствор, полученный при восстановлении хлорида, использовали для осаждения серебра из азотнокислого раствора. После 3-кратного использования оборотных растворов негативного влияния на скорость процесса и чистоту получаемого серебра не выявлено.

Из части очищенного от примесей азотнокислого раствора серебро восстанавливали по способу прототипа электроэкстракцией при катодной плотности тока  $500 \text{ А/м}^2$  и циркуляции электролита через ванну. За продолжительность процесса в данном случае принимали длительность осаждения 280 г серебра, что соответствует переработке 2 л раствора.

Для корректного сравнения скоростей процессов на стадии извлечения серебра из одинаковых порций растворов (2 л) в опытах использовали сопоставимые объемы аппаратуры (реакторы с мешалкой и электролизные ванны соответственно).

Анализы полученных продуктов показали, что во всех опытах было получено серебро, соответствующее требованиям Ср-А1 (ГОСТ 28595-90).

Результаты опытов представлены в таблице.

№ опыта	Остаточн. содерж. серебра в растворе, г/л	Условия восстановительной обработки			Продолж. обработки суммарная, ч	Примечание
		Содерж. спирта в растворе, %	Концентр. сахара в сиропе, %	Температура, °С		
1	0,2	5	50	40	2,3	Неполное восстановл. хлорида
2	1,0	15	70	50	2,0	
3	2,0	17	80	60	1,7	
4	3,0	20	90	70	1,5	
5	5,0	25	95	80	1,4	Неполное восстановл. хлорида
6	Способ прототипа				5,6	

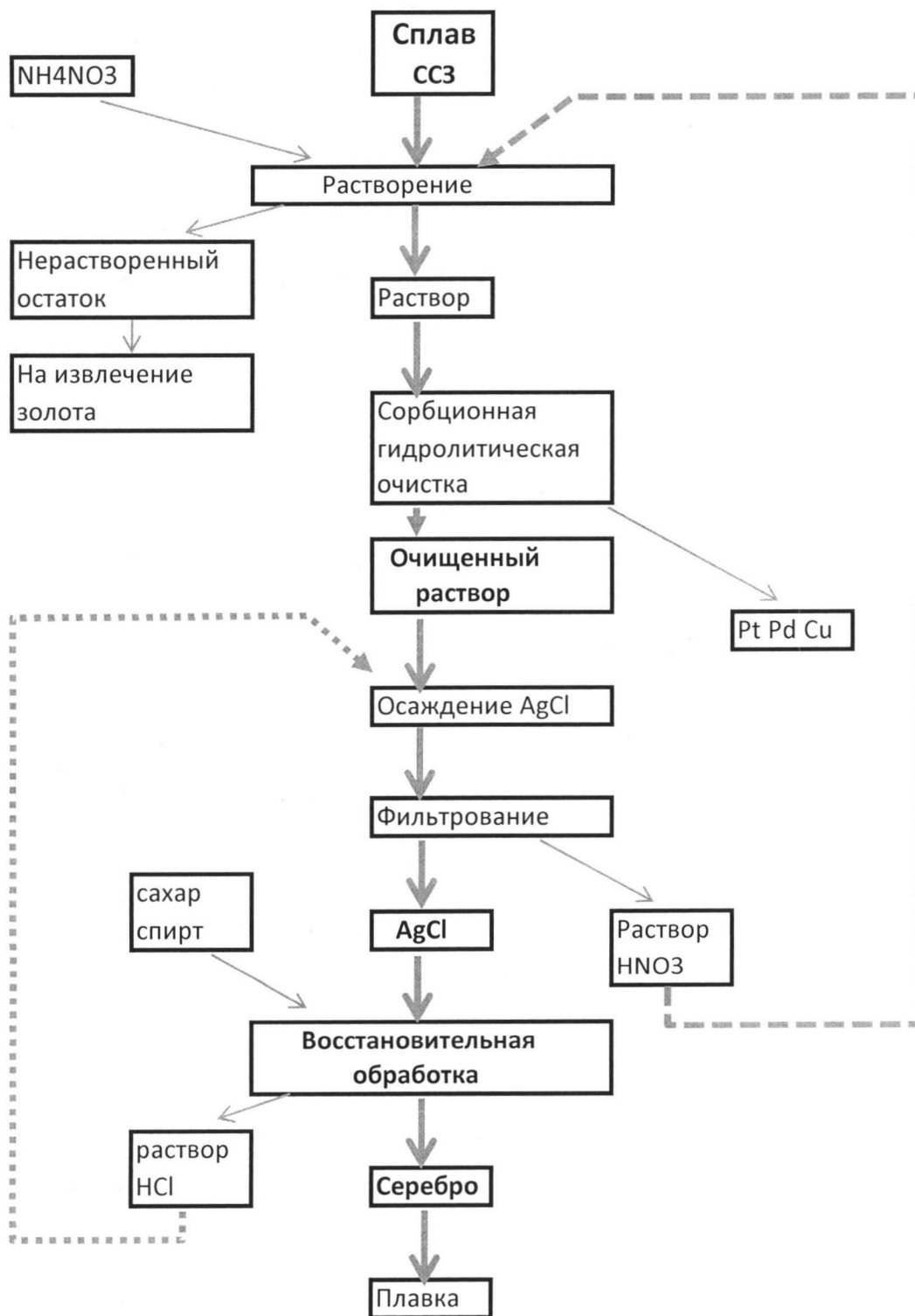
Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предполагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения за счет химического восстановления хлорида серебра в рекомендованных режимах дает возможность упростить технологию в целом и повысить скорость аффинажа на стадии выделения серебра из очищенного раствора в 2-3 раза.

#### Формула изобретения

1. Способ аффинажа серебра, включающий растворение исходного сырья в азотной кислоте в присутствии ионов аммония, стадийное выделение из раствора примесей и получение чистого серебра из очищенного раствора, отличающийся тем, что в

очищенный раствор добавляют раствор соляной кислоты в количестве, обеспечивающем остаточное содержание серебра в маточном растворе 1-3 г/л, отделяют хлорид серебра от маточного раствора, хлорид серебра восстанавливают путем перемешивания в водном растворе спирта и добавления сахара с получением металлического серебра и маточного раствора, причем маточный раствор, полученный после осаждения хлорида серебра, направляют на растворение исходного сырья, а маточный раствор, полученный после восстановления серебра, направляют на осаждение хлорида.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что хлорид серебра перемешивают в растворе, содержащем 15-20% этилового спирта, а сахар добавляют в виде сахарного сиропа, содержащего 70-90% сахара, причем восстановление серебра ведут при температуре 50-70°C.



Технологическая схема аффинажа серебра

Рис. 1